

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3219996号

(P3219996)

(45) 発行日 平成13年10月15日 (2001. 10. 15)

(24) 登録日 平成13年 8 月10日 (2001. 8. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 L 29/872

H 0 1 L 21/28

A

21/28

29/48

Z

21/768

21/90

C

請求項の数22(全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-56281

(22) 出願日 平成 8 年 3 月13日 (1996. 3. 13)

(65) 公開番号 特開平9-139511

(43) 公開日 平成 9 年 5 月27日 (1997. 5. 27)

審査請求日 平成11年12月 8 日 (1999. 12. 8)

(31) 優先権主張番号 特願平7-68131

(32) 優先日 平成 7 年 3 月27日 (1995. 3. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-237467

(32) 優先日 平成 7 年 9 月14日 (1995. 9. 14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 村越 篤

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 小池 三夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 須黒 恭一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦

審査官 國島 明弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】シリコンからなる下地層の表面内に形成された表面層と、前記表面層との間にコンタクトが形成されるように前記表面層上に配設された金属導電性を有する電極と、を具備し、

前記表面層は、前記表面層の格子定数を前記下地層のそれよりも大きくするための第 1 不純物を第 1 濃度で含有すると共に、前記表面層にキャリアを付与するための第 2 不純物を第 2 濃度で含有し、前記第 1 及び第 2 不純物は、前記コンタクトにおけるコンタクト抵抗を低下させるように機能すること、

前記第 1 及び第 2 不純物の原子により前記表面層内に形成される原子結合において、前記第 1 不純物の原子間の結合、前記第 1 及び第 2 不純物の原子間の結合、及び前記第 2 不純物の原子間の結合が支配的であること、

2

を特徴とする半導体装置。

【請求項 2】前記第 2 不純物の電氣的に活性な原子は、シリコン内における熱平衡状態での固溶限界より高い濃度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置。

【請求項 3】前記表面層は、前記下地層の格子定数よりも 5 % 以上大きい格子定数を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体装置。

【請求項 4】前記第 1 不純物は、前記表面層内の前記キャリアの移動度がシリコン内のそれよりも大きくなるようにすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項 5】前記第 1 不純物は、炭素、ゲルマニウム、錫からなる群から選択された元素からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の半導体装置。

3

【請求項6】前記表面層は、前記第1不純物としてゲルマニウムを $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有することを特徴とする請求項5に記載の半導体装置。

【請求項7】前記第2不純物は、ボロン、砒素、磷、ガリウム、インジウム、アンチモンからなる群から選択された元素からなることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項8】前記表面層は、前記第2不純物として電気的に活性なボロンを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有することを特徴とする請求項7に記載の半導体装置。

【請求項9】前記表面層は、前記第1及び第2不純物として夫々ゲルマニウム及びボロンを含有し、前記表面層内においてゲルマニウム及びボロンがGe-B結合を実質的に含む固溶状態をなすことを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項10】前記表面層は、100nm以下の厚さを有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項11】前記表面層と前記電極との間の前記コンタクトは、前記第2不純物による前記キャリアの濃度のピークに対応する位置で形成されることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項12】シリコンからなる下地層の表面内に形成された表面層と、前記表面層との間にコンタクトが形成されるように前記表面層上に配設された金属導電性を有する電極と、を具備する半導体装置の製造方法であって、

前記表面層の位置に対応して、前記下地層の表面内に第1及び第2不純物をイオン注入し、前記下地層の表面内にイオン注入層を形成する工程と、

前記イオン注入層を熱処理して結晶回復を行うことにより、前記イオン注入層を前記表面層にする工程と、
前記表面層の位置に対応して、前記下地層上に前記電極を形成する工程と、を具備し、

ここで、前記第1不純物は前記表面層の格子定数を前記下地層のそれよりも大きくするための不純物であり、前記第2不純物は前記表面層にキャリアを付与するための不純物であり、前記第1及び第2不純物は、前記コンタクトにおけるコンタクト抵抗を低下させるように機能することと、

前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記第1及び第2不純物の原子により前記表面層内に形成される原子結合において、前記第1不純物の原子間の結合、前記第1及び第2不純物の原子間の結合、及び前記第2不純物の原子間の結合が支配的となるように、設定されることと、
を特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項13】前記第2不純物による前記キャリアの濃度のピークに対応する位置で前記コンタクトが形成されるように、前記電極を形成する前に、前記表面層に対応

4

する位置で前記下地層を掘り下げる工程を具備することを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】シリコンからなる下地層の表面内に形成された表面層を有する半導体装置の製造方法であって、前記表面層の位置に対応して、前記下地層の表面内に第1及び第2不純物をイオン注入し、前記下地層の表面内にイオン注入層を形成する工程と、

前記イオン注入層を熱処理して結晶回復を行うことにより、前記イオン注入層を前記表面層にする工程と、
を具備し、

ここで、前記第1不純物は前記表面層の格子定数を前記下地層のそれよりも大きくするための不純物であり、前記第2不純物は前記表面層にキャリアを付与するための不純物であることと、

前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記第1及び第2不純物の原子により前記表面層内に形成される原子結合において、前記第1不純物の原子間の結合、前記第1及び第2不純物の原子間の結合、及び前記第2不純物の原子間の結合が支配的となるように、設定されることと、
を特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】前記表面層が前記第1不純物を非熱平衡状態で含有するように、前記熱処理における処理温度及び処理時間をパラメータとして前記イオン注入層の熱履歴を制御する工程を具備することを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記表面層の格子定数が前記下地層の格子定数よりも5%以上大きくなるように、設定されることを特徴とする請求項15に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記第2不純物が固溶限界以上の濃度で前記表面層に含有されるように、設定されることを特徴とする請求項12乃至14のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記表面層に含有される前記第2不純物の内で電気的に活性なものの濃度が前記固溶限界以上となるように、設定されることを特徴とする請求項17に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項19】前記第1不純物は、炭素、ゲルマニウム、錫からなる群から選択された元素からなることを特徴とする請求項12乃至18のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項20】前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記表面層が、前記第1不純物としてゲルマニウムを $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有するように、設定されることを特徴とする請求項19に記載の半導体装置の製造方法。

5

【請求項21】前記第2不純物は、ボロン、砒素、燐、ガリウム、インジウム、アンチモンからなる群から選択された元素からなることを特徴とする請求項14乃至20のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項22】前記イオン注入及び前記熱処理の条件は、前記表面層が、前記第2不純物として電気的に活性なボロンを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有するように、設定されることを特徴とする請求項21に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属導電性を有する電極とシリコン表面層とにより形成されるコンタクトを有する半導体装置及びその製造方法に関し、特に、結晶歪を有するように高濃度に不純物を含有するシリコン表面層の構造及びその製造方法、並びに浅い拡散層上にコンタクトを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】MOS集積回路を構成する半導体装置の微細化に伴い、ゲート電極及びソース/ドレイン領域の層抵抗以外に、金属配線と半導体層とのコンタクト（接触抵抗）抵抗の増大が大きな問題となってくる。0.1 μm 世代のトランジスタではゲートの長さ（ゲート長）が0.1 μm と小さくなるため、チャネル部分のON抵抗は500 Ω 程度以下になる。一方コンタクト抵抗の方は、コンタクトサイズが 10^{-10} cm^2 と小さくなるため、従来用いられている単位面積当たりのコンタクト抵抗（コンタクト抵抗率）の値 $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ を用いた場合には、コンタクト1個あたりのコンタクト抵抗が1 k $\Omega \sim 10 \text{ k}\Omega$ のオーダーになる。それ故に、本来寄生抵抗であるはずのコンタクト抵抗がチャネル抵抗を上回って支配的になり、半導体装置のスピードを律速してしまう。装置の性能に悪い影響を及ぼさないようにするためには、コンタクト抵抗の値はチャネル抵抗の20%以下にすることが必要である。

【0003】一般にコンタクト抵抗率は、金属と半導体との間のショットキー障壁高さと半導体中の電気的に活性な不純物の濃度（キャリア濃度（電子または正孔濃度））によって決定される。コンタクト抵抗率を低減する為には、ショットキー障壁高さは小さい方が好ましく、また不純物の濃度は高い方が好ましいことは電界放出トンネリング論理から容易に予想される。AlとSiとのコンタクトを考えると、単位面積当たりのコンタクト抵抗値が $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ 程度では、電気的に活性な不純物の濃度を 10^{20} cm^{-3} から $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ にすることによって、ショットキー障壁高さを0.25 eV減少させたのと同様に1桁程度のコンタクト抵抗低減効果がある。

【0004】ショットキー障壁を0.25 eV減少させるためには電極材料を変えて仕事関数を変化させること

6

が必要であるが、p型Siに対してショットキー障壁を減少させることは、n型Siに対してショットキー障壁を増加させることを意味する。従って、コンタクト抵抗を減少させるためには、半導体中の電気的に活性な不純物の濃度を高める方法が有効であり、これまでにいくつかの方法が開発されている。これまで提案されている従来例を以下に示す。

【0005】最初に、高温短時間熱処理で電気的に活性な不純物濃度を高める方法について説明する。

【0006】半導体基板に不純物を $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度の注入量でイオン注入した後、結晶回復させるために窒素雰囲気中で高温短時間（800～1050℃、20～60秒）熱処理を行い、電気的に活性化した高濃度不純物層を形成する方法がある。しかし、この方法では、熱処理温度における固溶限界濃度以上に活性な不純物の濃度を高めることはできない。例えばSi中のBでは $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度活性化を行うことは困難である。この場合のAlとSiのコンタクト抵抗はせいぜい $10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ 程度であり、これ以上の低抵抗化は望めない。また熱処理の高温化及び長時間化は、不純物拡散を引き起こすため、浅い不純物拡散層の形成は極めて困難なものとなる。従って、浅い拡散層の形成と、高濃度活性化を両立させることはできず、十分にコンタクト抵抗を下げることは困難である。

【0007】一方、シリコン基板にBを 10^{16} cm^{-2} 以上イオン注入し、B₁₂を形成することによって、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のB活性化濃度に相当するキャリア（正孔）濃度を得ることが可能であり、これは、米国特許5,413,943号に記載されている。この方法に従えば、コンタクト抵抗率は $2 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm}^2$ 程度まで低減できるが、 $10^{-8} \Omega \text{ cm}^2$ 未満のコンタクト抵抗率を得ることは極めて困難である。

【0008】上述の2つの事例とは別に、シリコン基板の導電性に殆ど影響を与えないSi⁺やGe⁺などSi基板中では電気的に中性な粒子を、ドーパントに先だって $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度イオン注入することによって、Si基板表面層を非晶質（アモルファス）化し、しかる後に所望の導電型となるBなどの元素を $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 程度イオン注入するブリアモルファス化法が知られている。この方法の目的はSi⁺やGe⁺によるブリアモルファス化によって、Bなどの質量の小さい元素のチャネリングを防止することである。

【0009】この方法によれば、熱処理後にその熱処理温度の固溶限界よりも高濃度の活性化不純物濃度が得られる。しかしながら、この場合においても、AlとSi基板とのコンタクト抵抗率は 10^{-7} cm^2 程度であり、これ以下の低抵抗化は困難である。また、熱処理温度の高温化、若しくは熱処理時間の長時間化と共に、活性な不純物の濃度も低下し、最終的には固溶限界濃度まで低下してしまい、コンタクト抵抗も高くなるという問題点

7

がある。

【0010】また、Geドーピングに関しては、特開昭62-76550号、特開平3-345630号、特開平4-96325号、特開平4-225568号、特開平5-90208号で提案されている。これら公報に開示の方法によれば、熱処理によってGeドーブSi表面層にSiGeが形成され、金属とp型半導体とのショットキー障壁高さを0.1から0.2eV程度小さくすることが可能となる。また、非晶質状態からの固相成長によって、高濃度活性化も可能となり、コンタクト抵抗を低減することが可能となる。

【0011】Si中にGeを高濃度にドーピングした場合、Geの方が原子半径が大きく（Siの格子定数は0.543nm、Geは0.566nm）、Si結晶格子が歪み結晶欠陥の生成要因となる。このため、Siより原子半径の小さいBを適量ドーピングして、結晶歪みを緩和する手法が用いられている。結晶歪みを緩和するためには、通常SiとGeの再配列が起こりやすい800℃以上の熱処理を行う。しかしながら、これらの手法で得られるコンタクト抵抗は、せいぜい $10^{-7}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、0.1 μm 世代のデバイスにおいては1k Ω となってしまう。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、微細デバイスに対応して、接合深さが0.1 μm 以下の拡散層に対して $10^{-7}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 未満のコンタクト抵抗率を実現するため、不純物が高濃度で活性化し、且つ接合深さの浅い不純物拡散層を有する半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明においては、従来のブリアモルファス化法に比較して1桁大きい注入量でGe等のSiより原子半径の大きい元素をイオン注入すること、Si中の固溶限以上の濃度でBをイオン注入すること、及び低温熱処理を組み合わせることにより、不純物の高濃度活性化だけでなく、結晶歪みをSi表面層に導入し、Siの格子間距離を広げ、キャリアの移動度が高い結晶状態を形成することにより、コンタクト抵抗を低減させる。

【0014】Geのダイヤモンド格子の格子定数は前述の通り、Siと比較して4%程度大きいことが知られている。しかしながら、本発明による実施例では、Si原子密度の10%程度のGeをSi表面層にイオン注入した後に、550℃程度の低温熱処理を行うことにより、Si基板表面の格子定数が6%以上広がっていることが見いだされた。この現象は単にGeとSiとの格子定数の差によるものでなく、適当な量のGeがSi表面層に分布することにより、Ge-Geの結合の頻度が高くなり、Si-Siの結合を置き換えた構造になり、格子定数の差（4%）以上に歪みが大きくなったといえる。実

8

際に、Geの共有結合半径は0.122nmでSiの共有結合半径0.111nmと比較して10%程度大きいことから前述のことが裏付けられる。

【0015】また、キャリア（正孔）の移動度を測定した結果、同程度のGe濃度を有する従来技術のSi-Geと比較して1桁以上大きな移動度になっていることが判明した。この事実から考えても、本発明による表面歪みを有する高濃度GeドーブSiの表面層は従来のSi-Geとは全く異なる構造になっていることが明確である。

【0016】また、熱処理温度での固溶限以上に高濃度にBが活性化した上記GeドーブSiは、フェルミ準位がSi基板の価電子帯（valence band）上端のエネルギーレベルよりも0.25eV以上真空レベルに近い（仕事関数が0.25eV以上小さい）ことが読み取れる。この変化量は同一Ge濃度のSi-Geを用いたときの仕事関数変化量の2倍以上であることが判明した。

【0017】本発明の過程で見いだされた上記一連の事実の発見は、これまでの半導体技術の延長では予期できないことである。

【0018】本発明の第1の視点は、半導体装置において、シリコンからなる下地層の表面内に形成され且つキャリアを含有する表面層と、前記表面層との間にコンタクトが形成されるように前記表面層上に配設された金属導電性を有する電極と、を具備し、前記コンタクトにおけるショットキー障壁の高さを低下させるように、前記表面層が、格子定数を変化させるための第1不純物を第1濃度で且つ非熱平衡状態で含有し、前記表面層の格子定数が、前記第1不純物を前記第1濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコンの格子定数よりも大きくなるように設定されることを特徴とする。

【0019】本発明の第2の視点は、第1の視点に係る半導体装置において、前記表面層内における前記第1不純物の原子どうしの結合率が、前記第1不純物を前記第1濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコン内における前記第1不純物の原子どうしの結合率よりも大きいことを特徴とする。

【0020】本発明の第3の視点は、第1または2の視点に係る半導体装置において、前記第1不純物を含有することにより、前記表面層内の前記キャリアの移動度がシリコン内のそれよりも大きくなることを特徴とする。

【0021】本発明の第4の視点は、第1乃至3のいずれかの視点に係る半導体装置において、前記第1不純物が、炭素、ゲルマニウム、錫からなる群から選択された元素からなることを特徴とする。

【0022】本発明の第5の視点は、第4の視点に係る半導体装置において、前記表面層が、前記第1不純物としてゲルマニウムを $1\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有することを特徴とする。

9

【0023】本発明の第6の視点は、第1乃至5のいずれかの視点に係る半導体装置において、前記表面層が、前記キャリアを付与するための第2不純物を、シリコン内における熱平衡状態での固溶限界以上の濃度で含有することを特徴とする。

【0024】本発明の第7の視点は、第6の視点に係る半導体装置において、前記表面層が、前記第2不純物として、ボロン、砒素、燐、ガリウム、インジウム、アンチモンからなる群から選択された電氣的に活性な元素を含有することを特徴とする。

【0025】本発明の第8の視点は、第7の視点に係る半導体装置において、前記表面層が、前記第2不純物として、電氣的に活性なボロンを $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で含有することを特徴とする。

【0026】本発明の第9の視点は、第6の視点に係る半導体装置において、前記表面層が、前記第1及び第2不純物として夫々ゲルマニウム及びボロンを含有し、前記表面層内においてゲルマニウム及びボロンがGe-B結合を実質的に含む固溶状態をなすことを特徴とする。

【0027】本発明の第10の視点は、第1乃至9のいずれかの視点に係る半導体装置の製造方法において、前記下地層の表面に、前記第1不純物をイオン注入し、非晶質状態のイオン注入層を形成する工程と、前記イオン注入層を熱処理して結晶回復を行うことにより前記表面層とする工程と、を具備し、前記熱処理の温度及び時間をパラメータとして前記表面層の熱履歴を制御し、前記非熱平衡状態を得ることを特徴とする。

【0028】本発明の第11の視点は、シリコンからなる下地層の表面内に形成され且つキャリアを含有する表面層を具備する半導体装置の製造方法であって、格子定数を変化させるための第1不純物としてゲルマニウムを、前記キャリアを付与するための第2不純物としてボロンを、夫々前記下地層の表面にイオン注入し、イオン注入層を形成する工程と、前記イオン注入層を熱処理して結晶回復を行うことにより前記表面層とする工程と、を具備し、前記表面層が、ゲルマニウムを $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の第1濃度で且つ非熱平衡状態で含有し、前記表面層の格子定数が、ゲルマニウムを前記第1濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコンの格子定数よりも大きいことと、前記表面層が、シリコン内における熱平衡状態での固溶限界以上の濃度でボロンを含有することと、を満足するように前記イオン注入及び熱処理の条件を設定することを特徴とする。

【0029】本発明の第12の視点は、シリコンからなる下地層の表面内に形成され且つキャリアを含有する表面層を具備する半導体装置の製造方法であって、前記キャリアの移動度及び格子定数を変化させるための第1不純物としてゲルマニウムを、前記キャリアを付与するための第2不純物としてボロンを、夫々前記下地層の表面にイオン注入し、イオン注入層を形成する工程と、前記

10

イオン注入層を熱処理して結晶回復を行うことにより前記表面層とする工程と、を具備し、前記表面層が、ゲルマニウムを $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の第1濃度で且つ非熱平衡状態で含有し、前記表面層の格子定数が、ゲルマニウムを前記第1濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコンの格子定数よりも大きいことと、前記表面層が、シリコン内における熱平衡状態での固溶限界以上の濃度でボロンを含有することと、前記表面層内においてゲルマニウム及びボロンがGe-B結合を実質的に含む固溶状態をなすことと、を満足するように前記イオン注入及び熱処理の条件を設定することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【0030】本発明の第13の視点は、第11または12の視点に係る半導体装置の製造方法において、前記表面層上に金属導電性を有する電極を配設する工程を更に具備し、前記表面層と前記電極との間にコンタクトが形成されることを特徴とする。

【0031】本発明に係る半導体装置の望ましい態様は以下の通りである。

【0032】(1) 前記表面層の格子定数がシリコンの格子定数よりも4%より大きくなるように設定される。

【0033】(2) 前記表面層が100nm若しくはそれより小さな厚さを有する。

【0034】(3) 前記第2不純物による前記キャリアの濃度のピークに対応する位置で、前記表面層と前記電極との間の前記コンタクトが形成される。

【0035】本発明によれば、第1不純物によりシリコン格子定数よりも、1%望ましくは4%以上格子定数を大きくできることによって、金属と半導体との仕事関数の差を変化させることが可能となる。また、本発明によれば、第1不純物により表面層内のキャリアの移動度をシリコン内よりも大きく、例えば、2倍以上望ましくは10倍以上大きくできることによって、金属と半導体との接触抵抗を低減することが可能となる。従って、本発明によれば、また、最大キャリア濃度が例えば $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高活性な不純物拡散層を形成することが可能となる。更に、キャリアを付与するための第2不純物としてボロンを用いることにより、熱処理によってGe-B結合、B-B結合を表面層内に含有させることが可能となり、金属と半導体との仕事関数の差を変化させることが可能となる。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明を詳述する。

【0037】図1は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を工程順に示す。

【0038】図1(f)図示の如く、本発明の実施の形態に係る半導体装置は、下地層であるシリコン基板1の表面内に形成され且つキャリアを含有する表面層即ち不純物拡散層4aと、表面層4a上に配設された金属導電

11

性を有する電極6と、を有する。表面層4aと電極6との間にはコンタクトが形成される。

【0039】表面層4aは、格子定数を変化させるための不純物としてゲルマニウムを $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で且つ非熱平衡状態で含有する。表面層4aの格子定数は、ゲルマニウムを同じ濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコンの格子定数よりも大きくなるように設定される。これにより、表面層4aと電極6と間に形成されるコンタクトのショットキー障壁の高さを低下させることが可能となる。ここで、表面層4a内におけるゲルマニウム原子どうしの結合率は、ゲルマニウムを同じ濃度で且つ熱平衡状態で含有するシリコン内におけるゲルマニウム原子どうしの結合率よりも大きくなる。

【0040】表面層4aはまた、キャリアを付与するための不純物として電氣的に活性なボロンを、シリコン内における熱平衡状態での固溶限界以上の濃度で含有する。ゲルマニウムを含有することにより、表面層4a内のキャリアの移動度はシリコン内のそれよりも大きくなる。

【0041】本実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を次に説明する。

【0042】まず、図1(a)図示の如く、単結晶シリコン基板1に、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で200nmの二酸化シリコン膜2を堆積した。次に、図1(b)図示の如く、二酸化シリコン膜2をパターニングし、 $0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ のコンタクト孔3を開孔した。単結晶シリコン基板1の表面には、例えば磷が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 含まれたn型シリコン層が形成されていて、この場合、上述の二酸化シリコン膜2のパターニングにより、かかるn型シリコン層が露出される。

【0043】次に、二酸化シリコン膜2をマスクとしてシリコン基板1に、ゲルマニウム(Ge)を加速電圧50keV、ドーズ量 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入した。これにより、図1(c)図示の如く、基板1に非晶質状態のイオン注入層4が形成された。更に、イオン注入層4に、ボロン(B)を、加速電圧10keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入した。ここで、ゲルマニウムはシリコンの結晶を变形させ、シリコンの結晶の格子定数よりも大きな格子定数を有する結晶を形成するための不純物であり、ボロンはキャリアを付与するための不純物である。

【0044】この後、加熱炉内の窒素雰囲気中で、550℃で1時間の熱処理を行った。これにより、非晶質状態のイオン注入層4の結晶回復が行われると共に、イオン注入されたゲルマニウム及びボロンが拡散し、図1(d)図示の如く、p型の表面層即ち不純物拡散層4aが形成された。加熱炉としては抵抗加熱炉を用いた。

【0045】次に、図1(e)図示の如く、基板に厚さ400nmのアルミニウム(Al-1%Si)を堆積し

12

て金属膜による導電層5を形成した。導電層5の形成は、例えばスパッタ法によって行うことができる。

【0046】次に、図1(f)図示の如く、導電層5をコンタクト孔3に合わせてパターニングし、電極6を形成した。この後、450℃で15分の熱処理を行い、電極と半導体とのオーミックコンタクトを形成した。

【0047】なお、本発明において、p型の表面層即ち不純物拡散層4aを形成するためのイオン注入及び熱処理の条件は、ゲルマニウムが $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で表面層4aに含有されると共に、ボロンがシリコン中における熱平衡状態での固溶限界($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)以上の濃度で同層4aに含有されるように設定される。即ち、イオン注入後の熱処理においては、表面層4a内にボロンが過飽和状態で固溶された状態が維持される。

【0048】また、本発明において、p型の表面層即ち不純物拡散層4aを形成するためのイオン注入及び熱処理の条件は、表面層4a内においてゲルマニウム及びボロンがGe-Ge結合、Ge-B結合、B-B結合を支配的に含むように設定される。また、不純物拡散層4a内の格子定数がシリコンのそれよりも1%以上大きくなるように設定される。

【0049】ゲルマニウム内におけるキャリアの移動度はシリコン内のそれよりも大きいため、Ge-B結合の存在及び格子定数の広がりにより、表面層4a内のキャリアの移動度がシリコン内のそれよりも大きくなる。

【0050】即ち、本発明においては、イオン注入後に実施される熱処理の温度及び時間をパラメータとして、表面層4a熱履歴を制御し、表面層4a内に含有されるゲルマニウムの非熱平衡状態を得ている。なお、熱履歴としては、イオン注入直後の熱処理だけでなく、イオン注入後に行われる熱処理の全てを考慮することが重要である。

【0051】上述の方法によって形成した実施例のサンプルS1について、アルミニウム電極と不純物拡散層間のコンタクト抵抗を実測したところ、 $6.9 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0052】実施例におけるコンタクト抵抗の低減効果を調べる為に、ゲルマニウムのイオン注入を行わず、ボロンのみを加速電圧10keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し、図1(f)に示すような構造のサンプルS2を比較例として形成した。比較例のサンプルでは、イオン注入直後の熱処理として、窒素雰囲気中で850℃で30分の熱処理を行った。比較例のサンプルS2のコンタクト抵抗を実測したところ $4 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0053】上述の結果から、実施例のサンプルS1では、比較例のサンプルS2に比べて、コンタクト抵抗が著しく低下していることが分かる。また、実施例の方法において、異なる大きさのコンタクト孔を用いた測定で

13

も、同様に同じ低抵抗値のコンタクト抵抗が得られことが判明した。

【0054】次に、実施例のサンプルS1及び比較例のサンプルS2について、ホール測定によって、コンタクト部のキャリア濃度、即ち、電気的に活性な不純物の濃度の基板深さ方向の分布を調べた。その結果を図2に示す。図2図示の如く、実施例のサンプルS1では最大キャリア濃度として、 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ という値が得られた。基板表面近傍即ちコンタクト部においては $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ という値が得られた。これに対し、比較例のサ
ンプルS2においては、コンタクト部のキャリア濃度として $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の値しか得られなかった。この実験の結果、実施例のサンプルS1では、シリコン中における熱平衡状態での固溶限界 ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 以上の濃度で電気的に活性な不純物が存在していることが分かる。

【0055】更に、イオン注入後の熱処理の影響を調べるため、単結晶シリコン基板にボロンのみをイオン注入した場合と、ゲルマニウム及びボロンをイオン注入した場合とにおけるキャリア濃度の深さ方向の分布の熱処理温度依存性を調べた。ボロンのイオン注入は加速電圧10 keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で行った。ゲルマニウムのイオン注入は加速電圧50 keV、ドーズ量 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ で、ボロンのイオン注入前に行った。イオン注入後の熱処理は、窒素雰囲気中で、550℃～850℃で1時間行った。図3にボロンのみをイオン注入した場合のキャリア濃度を示し、図4にゲルマニウム及びボロンをイオン注入した場合のキャリア濃度を示す。

【0056】図3図示の如く、ボロンのみをイオン注入した場合、熱処理温度の高温化に伴ってキャリア濃度が増加すると共にボロンの基板内方への拡散が見られる。この場合に得られる最大キャリア濃度は、850℃の熱処理時が最も高く、約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0057】これに対して、図4図示の如く、ゲルマニウム及びボロンをイオン注入した場合、熱処理温度の高温化に伴ってボロンの基板内方への拡散は見られるが、図3と比べるとボロンの拡散が抑制されていることが分かる。即ち、シリコンに対して完全固溶体であるゲルマニウムが高濃度に存在することによりボロンが安定化し、拡散しにくくなる。また、この場合に得られる最大キャリア濃度は約 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と高く、この値は熱処理温度によらず殆ど同じである。即ち、この実験の結果、ゲルマニウムを高濃度にイオン注入することにより、熱的に安定した高キャリア濃度層が形成できることが分かる。しかしながら、基板表面近傍即ち、コンタクト部のキャリア濃度は $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となっていることから、より低抵抗のコンタクトを形成する場合には、例えば基板をエッチングするなどして、キャリア濃度の最も高い領域にコンタクト界面を形成することが好ましい。

14

【0058】ところで、上述の実験における最大キャリア濃度がコンタクト部において $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対して、前述の実施例のサンプルS1では、 $6.9 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ という非常に低いコンタクト抵抗が得られている。この超低抵抗値のコンタクト抵抗は、単にキャリア濃度の高濃度化だけで得られる値ではない。即ち、Al/Siのショットキー障壁の高さ（仕事関数差）はp型拡散層に対して約0.45 eVであり、キャリア濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の時でも、計算上コンタクト抵抗は、 $1 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^2$ である。また、SiGeが形成されたとしても仕事関数差は、約0.1 eV程度低くはなるが、上述の超低抵抗のコンタクト抵抗を説明することはできない。

【0059】従って、ゲルマニウムを高濃度にイオン注入することによって、仕事関数を大幅に変化させるだけの結晶変形が起きている可能性がある。そこで、FE-TEM (Field Emission Transmission Electron microscope) により、単結晶シリコン基板に形成された不純物拡散層のコンタクト界面近傍領域における結晶状態の微少領域電子線回折像を得た。ここで用いたサンプルは、ゲルマニウムのイオン注入を加速電圧50 keV、ドーズ量 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ で、ボロンのイオン注入を加速電圧10 keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で夫々行い、イオン注入後の熱処理を550℃で1時間行ったものである。

【0060】上記実験により得られた回折像を図5に模式的に示す。図5において「○」は基板表面近傍から深さ約40 nmまでの領域、即ちコンタクト界面近傍領域の回折像を現し、「●」はより深い領域のシリコン基板、即ち、ゲルマニウム及びボロンのイオン注入の影響を受けていないシリコン領域の回折像を現す。

【0061】「○」で現されるコンタクト界面近傍領域の回折像は、「●」で現されるより深い領域の回折像よりも内方に位置している。これはコンタクト界面近傍領域で格子定数が大きくなっていることを意味する。この時の格子定数の増大の程度は、カメラ長を含めて見積ると、シリコンよりも5%以上大きくなっている計算になる。

【0062】シリコンの格子定数が0.357 nmであるのに対してゲルマニウムの格子定数は0.356 nmであることから、その差は0.001 nmである。従って、完全にゲルマニウムの結晶が形成されたとしても、格子定数はシリコンに対して最大でも4%しか大きくならない。このため、上述の5%の格子定数の増大は、シリコンゲルマニウムの形成では説明できない結果である。

【0063】また、ボロンのみをイオン注入した場合についても同様に回折像を得た。しかしこの場合、格子定数の変化に起因した回折像の変化は観測されなかった。

【0064】以上のような実験結果から、ゲルマニウム

15

を高濃度にイオン注入することによって得られる超低抵抗値のコンタクト抵抗は、キャリア濃度の高濃度化のみならず、仕事関数を変化させるだけの結晶変形がコンタクト界面近傍領域で生じていることにも起因するものと推測される。

【0065】なお、チャネルのON抵抗と、コンタクト抵抗の差は、素子サイズが縮小されるのに伴い少なくなる。近似的には、素子サイズが $1/k$ に縮小されると、チャネルのON抵抗は変化しないのに対し、コンタクト抵抗 k^2 倍になる。従って、半導体装置が微細になるほど、上述の方法によるコンタクト抵抗の低減は一層有効となる。

【0066】次に、ゲルマニウムのイオン注入におけるドーズ量と、不純物拡散層のシート抵抗との関係を調べた。ゲルマニウムのイオン注入を行う場合は、加速電圧 50 keV 、ドーズ量 $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2} \sim 3 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ の条件で行った。ボロンのイオン注入は、加速電圧 10 keV 、ドーズ量 $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ で、ゲルマニウムのイオン注入後に行った。イオン注入後の熱処理は、窒素雰囲気中で、 $550^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で1時間行った。このようにして単結晶シリコン基板に形成された不純物拡散層のシート抵抗を測定した。その結果を図6に示す。

【0067】図6から、ゲルマニウムのドーズ量の増加に伴い、シート抵抗が低下していることが分かる。ゲルマニウムのドーズ量が $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ の場合若しくはゲルマニウムのイオン注入を行わない場合、シート抵抗に熱処理温度依存性が見られ、熱処理温度が高いほどシート抵抗の値が低いことが分かる。一方、ゲルマニウムのドーズ量を $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 以上とすることにより、 550°C の低温熱処理でも $100\ \Omega/\square$ と低いシート抵抗が得られ、また、熱処理温度依存性もほとんど見られなくなることが分かる。

【0068】この結果は、従来技術で述べたプリアモルファス化の効果ではなく、高濃度のゲルマニウムが存在することによる効果である。単なるプリアモルファス化の効果であるならば、ドーズ量は $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ でも十分に非晶質層が形成できる。本発明においては、ゲルマニウムのドーズ量が $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ 以上、濃度が $1 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 以上において超低抵抗値のシート抵抗が得られる。

【0069】次に、コンタクト抵抗とゲルマニウム濃度との相関を調べた。ゲルマニウムのイオン注入は、注入後の不純物拡散層内における濃度を変数として、加速電圧 50 keV で行った。ボロンのイオン注入は、加速電圧 10 keV 、ドーズ量 $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ で、ゲルマニウムのイオン注入後に行った。イオン注入後の熱処理は、窒素雰囲気中で、 550°C で1時間行った。このような条件下で、図1図示の工程でサンプルを形成し、それらのコンタクト抵抗を測定した。その結果を図7に示

16

す。図7から、ゲルマニウム濃度の増加に伴い、コンタクト抵抗も低下することが分かる。

【0070】更に、コンタクト抵抗とコンタクト界面近傍領域における格子定数の変化率との相関を調べた。格子定数の変化率は、(表面層の格子定数 $-Si$ 基板バルク格子定数)/ Si 基板バルク格子定数[%]で規定した。その結果を図8に示す。図8から、格子定数の変化率が正に大きいほど、コンタクト抵抗が低下することが分かる。この実験結果は、ゲルマニウムを高濃度にイオン注入することによって得られる超低抵抗値のコンタクト抵抗が、キャリア濃度の高濃度化のみならず、コンタクト界面近傍領域で生じている結晶変形にも起因することを支持するものである。

【0071】また、比較例として、単結晶シリコン基板に高濃度にシリコンをイオン注入し、基板表面近傍をアモルファス化した後、上記条件でボロンをイオン注入したサンプルを作成した。この比較例では、 550°C の低温熱処理時には高キャリア濃度層が形成されたものの、熱処理温度の高温化と共に、キャリアのピーク濃度は低下した。また、FE-TEMによる電子線回折像評価においても、格子定数の変化に起因した回折像の変化は見られなかった。このことから、ゲルマニウムが高濃度に存在することが、高活性化、超低抵抗性に不可欠と考えられる。

【0072】前述の如く、図1図示の方法によって形成した実施例のサンプルS1における、アルミニウム電極と不純物拡散層間のコンタクト抵抗の実測値は、 $6.9 \times 10^{-9}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0073】実施例におけるコンタクト抵抗の低減効果を調べる為に、イオン注入後の熱処理として、窒素雰囲気中で 850°C で30分の熱処理を行った以外はサンプルS1と同じ条件で、図1(f)に示すような構造のサンプルS3を比較例として形成した。比較例のサンプルS3のコンタクト抵抗を実測したところ、 $8 \times 10^{-8}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0074】上述の結果から、実施例のサンプルS1では、比較例のサンプルS3に比べて、コンタクト抵抗が著しく低下していることが分かる。また、実施例の方法において、異なる大きさのコンタクト孔を用いた測定でも、同様に同じ抵抗値のコンタクト抵抗が得られた。

【0075】次に、実施例のサンプルS1及び、比較例のサンプルS3について、ホール測定によって、コンタクト部のキャリア濃度、即ち電氣的に活性な不純物の濃度の基板深さ方向の分布を調べた結果を図9に示す。

【0076】図9図示の如く、実施例のサンプルS1及び比較例のサンプルS3共に、深さ方向への拡散挙動は異なるが、最大キャリア濃度として $7 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 、基板表面近傍、即ち、コンタクト部でのキャリア濃度として $2 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ という値が得られている。即ち、シリコン中における熱平衡状態での固溶限界以上の濃度

17

で電氣的に活性な不純物が存在していることが分かる。

【0077】この実験の結果、コンタクト抵抗に対してはキャリア濃度のみならず、他の要因を含んでいることを示している。上述の実験における、実施例のサンプルS1及び比較例のサンプルS3共に、コンタクト部のキャリア濃度が $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であるのに対して、熱処理条件の違いによって $6.9 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ という非常に低いコンタクト抵抗が得られるということは、単にキャリア濃度の高濃度化だけで説明できるものではない。

【0078】従って、熱処理に伴う非晶質層からの単結晶化過程において、仕事関数差を低減させるだけの結晶状態の変化が生じていることが考えられる。そこで、先述のホール測定から得られたキャリア濃度と移動度との関係を調べた結果を図10に示す。

【0079】図10図示の如く、実施例のサンプルS1及び比較例のサンプルS3共に、キャリアの高濃度化に伴い、キャリアの移動度は低下していく傾向にある。しかしながら、同じキャリア濃度でもその移動度の値は、サンプルS3に比べてサンプルS1では約1桁近く増大している。Irvin Curveから求められるキャリアの移動度は、キャリア濃度が $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の時、約 $35 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であることから、比較例のサンプルS3においては変化は無いが、実施例のサンプルS1は明らかに再結晶化層内における結晶性が異なっていることを示している。

【0080】一般的に、シリコン中におけるホール（正孔）の移動度は $480 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ であるのに対して、ゲルマニウム中におけるホールの移動度は $1900 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$ と、ゲルマニウム中の方が4倍近く移動度が高いことが知られている。ところが、上述の如く、サンプルS1ではサンプルS3よりもホールの移動度が約1桁大きく、この相違は、シリコンとゲルマニウムとの間の相違よりも遥かに大きい。即ち、サンプルS1では、キャリアの移動度を増加させるような結晶状態の変化（歪）が生じていると考えられる。

【0081】再結晶化層内における不純物の結合状態を調べるため、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）による定性分析を行った結果を図11に示す。

【0082】図11図示の如く、実施例のサンプルS1においては、比較例のサンプルS3と比較してGeの吸収スペクトルのピークが大幅に増大している。図11において、X線の入射角を 15° 、 90° としているが、前者は基板表面付近、後者は基板内部まで入射していることを示している。即ち、Ge吸収スペクトルの強度増大は基板内方での影響であり、明らかに実施例のサンプルS1においては、再結晶化層内における結合状態が変化していることを示している。

【0083】次に、B1s軌道付近に着目して同様にXPSによる定性分析を行った結果を図12に示す。図中

18

の点線は実施例のサンプルS1で、実線は比較例のサンプルS3の吸収スペクトルを示す。

【0084】図12図示の如く、両サンプルを比較すると、B1s軌道付近のスペクトルは、その結合エネルギーが変化している。実線で示される比較例のサンプルS3においては、低エネルギー側の 186.8 eV 及び 187.5 eV の2つから成り立っており、夫々3配位及び、4配位でシリコンと結合したBによる吸収ピークと同定される。一方、点線で示される実施例のサンプルS1においては、より高エネルギー側に吸収スペクトルが変化していることから、シリコン以外との結合状態で存在していることを示している。即ち、ここで存在し得る元素を考慮すれば、B-B結合、Ge-B結合が形成されていることが容易に推測される。

【0085】以上のような実験結果から、ゲルマニウムを高濃度にイオン注入することによって得られる超低抵抗値のコンタクト抵抗は、キャリア濃度の高濃度化だけでは説明できない。超低抵抗コンタクトの形成は格子歪を導入し、キャリアの移動度をシリコンのそれよりも増大させる結晶状態を形成することが重要である。これは、プリアモルファス化法による高活性化層の形成や、シリコンゲルマニウムの形成による仕事関数の低減及びコンタクト抵抗の低減では説明できない。本発明の上述の効果は、基板表面近傍においてゲルマニウムが析出したような状態の中にボロンが取込まれた状態が形成されることにより得られたものであると推測される。

【0086】なお、上記実施例においてはシリコン基板1の表面内に不純物拡散層4aを形成する場合について述べたが、基板上に後付けした単結晶シリコン層、多結晶シリコン層、非晶質シリコン層等の表面内に不純物拡散層を形成する場合も本発明を適用することができる。本発明において基板や後付け層は下地層として纏めることができる。

【0087】また、本発明によれば、超低抵抗値のシート抵抗を有する浅い表面層が得られるため、半導体装置のコンタクト部に限らず、浅い不純物拡散層を提供するのに最適なものとなる。

【0088】図1図示の実施の形態においては、基板の初期表面上に電極を形成する態様で説明を行った。しかし、低抵抗コンタクトを形成する場合には、キャリア濃度が最も高い領域にコンタクト界面を授けることが好ましい。図13は、かかる観点に基づいて、本発明の別の実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を工程順に示す。

【0089】まず、図13(a)図示の如く、単結晶シリコン基板1に、CVD（Chemical Vapor Deposition）法で 200 nm の二酸化シリコン膜2を堆積した。次に、図13(b)図示の如く、二酸化シリコン膜2をパターニングし、 $0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ のコンタクト孔3を開孔した。単結晶シリコン基板1の表面には、例え

19

ば磷が $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 含まれたn型シリコン層が形成されていてもよく、この場合、上述の二酸化シリコン膜2のパターニングにより、かかるn型シリコン層が露出される。

【0090】次に、二酸化シリコン膜2をマスクとしてシリコン基板1に、ゲルマニウム(Ge)を加速電圧50keV、ドーズ量 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入した。これにより、図13(c)図示の如く、基板1に非晶質状態のイオン注入層4が形成された。更に、イオン注入層4に、ボロン(B)を、加速電圧10keV、ドーズ量 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入した。ここで、ゲルマニウムはシリコンの結晶を变形させ、シリコンの結晶の格子定数よりも大きな格子定数を有する結晶を形成するための不純物であり、ボロンはキャリアを付与するための不純物である。

【0091】この後、加熱炉内の窒素雰囲気中で、550℃で1時間の熱処理を行った。これにより、非晶質状態のイオン注入層4の結晶回復が行われると共に、イオン注入されたゲルマニウム及びボロンが拡散し、p型の表面層即ち不純物拡散層4aが形成された。加熱炉として抵抗加熱炉を用いた。

【0092】この後、ダウンフローエッチングにより半導体基板表面を約40nmエッチングし、図13(d)図示の如く、不純物拡散層4aをその表面から約40nm掘り下げた。このエッチングは、不純物拡散層4aのキャリア濃度のピークを電極6と不純物拡散層4aとの界面に一致させるためのものである。

【0093】次に、図13(e)図示の如く、基板に厚さ400nmのアルミニウム(Al-1%Si)を堆積して金属膜による導電層5を形成した。導電層5の形成は、例えばスパッタ法によって行うことができる。

【0094】次に、図13(f)図示の如く、導電層5をコンタクト孔3に合わせてパターニングし、電極6を形成した。この後、450℃で15分の熱処理を行い、電極と半導体とのオーミックコンタクトを形成した。

【0095】上述の方法によって得られたアルミニウム電極と不純物拡散層間のコンタクト抵抗は、 $4 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 6 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

【0096】図13図示の工程では、基板1のエッチング(不純物拡散層4aのエッチング)をイオン注入後の熱処理の後で、二酸化シリコン膜をマスクとして行っている。このエッチングは、前述の如く、不純物拡散層4aのキャリア濃度のピークを電極6と不純物拡散層4aとの界面に一致させるためのものである。しかし、このエッチングは、イオン注入後の熱処理前、或いは二酸化シリコン膜の成膜前におこなってもよい。また、同エッチングは、ドライエッチングに代え、ウェットエッチング等、他のエッチング方法を用いて行うこともできる。

【0097】なお、図1及び図13図示の実施の形態においては、キャリアの移動度及び格子定数を変化させる

20

ための不純物としてゲルマニウムを用いているが、ゲルマニウムに代え、炭素或いは錫を不純物を用いても同様な効果が得られる。

【0098】また、図1及び図13図示の実施の形態においては、キャリアを付与するための不純物としてボロンを用いているが、ボロンに代え、シリコン中で電氣的に活性化する他の不純物、例えば砒素、磷、ガリウム、インジウム、アンチモン等を用いても同様な効果が得られる。

【0099】また、図1及び図13図示の実施の形態においては、コンタクトを形成する電極6としてアルミニウムを用いているが、アルミニウムに代え、金属導電性を有する他の材料を用いても同様な効果が得られる。例えば、銅、タングステン、チタン等、他の金属は勿論のこと、導電性を有する化合物でもよい。特に、Coシリサイド、Niシリサイド、Pdシリサイド、Ptシリサイド、Tiシリサイド等の遷移金属のシリサイドを電極若しくは電極の下地として用いる場合には、同シリサイドをシリコン基板との反応により形成することができる。この場合、反応後に得られるシリサイドとシリコンとの界面を不純物拡散層4aのキャリア濃度のピークと一致させるようにすれば、上述の基板のエッチングに代えることができる。

【0100】また、超低抵抗コンタクトを形成するための不純物拡散層の形成は、活性化濃度の高濃度化だけでなく、キャリアの移動度がシリコン基板に対するそれよりも増大するような格子歪みを有する結晶状態を形成することが重要である。上述の製造方法の実施例においては、不純物拡散層を形成するための熱処理として低温熱処理を使用した。これは、ゲルマニウム濃度が10%程度の領域での現象であり、よりゲルマニウム濃度が高い場合には、高温熱処理でも前述のモデルが達成できる。

【0101】図14乃至図17は、熱処理時間を夫々30秒、60秒、120秒、1時間とした時の、超低抵抗コンタクトを形成するために必要な、ゲルマニウム濃度と熱処理温度との関係を示す。図14乃至図17において、縦軸のゲルマニウム濃度比は、Ge濃度/(Ge+Si濃度) $\times 100$ [%]を表し、また、図中、線で囲んだ領域ALRは、 $10^{-8} \Omega \text{ cm}^2$ 以下の超低抵抗コンタクトを形成することができる条件を示す。

【0102】図14(熱処理時間30秒)図示の如く、ゲルマニウム濃度の高濃度化により、超低抵抗コンタクトを形成することができる熱処理温度範囲が広がることが分かる。これは、ゲルマニウム濃度の高濃度化に伴い、活性化した不純物の高濃度化及び、キャリアの移動度が増大するような格子歪みを有する結晶状態が安定になることを示している。即ち、ゲルマニウム濃度の高濃度化に伴い、Ge-Ge、Ge-B結合が支配的な状態を、熱的に安定に維持できることを示している。

【0103】図15(熱処理時間60秒)、図16(熱

21

処理時間120秒)及び図17(熱処理時間1時間)図示の如く、熱処理時間を増加させると、 $10^{-8}\Omega\text{cm}^2$ 以下の超低抵抗のコンタクトの得られる条件(領域ALR)が高温側から低温側に移動する。これは、より高温ほど格子振動が激しいため、熱的に平衡な状態、即ち格子歪みが緩和され歪み率の小さい状態に戻りやすいためである。従って、格子振動が小さい700℃以下では、熱処理時間を延ばしても、非熱平衡状態が保持される。即ち、700℃以下では、Ge-Ge結合やGe-B結合の頻度が高い状態が維持されるため、より低濃度のゲルマニウムの場合でも超低抵抗のコンタクトが得られる。

【0104】本発明により得られたGeドーピングによる格子歪みは、従来例や従来理論からは予想できないほど大きい。この点について、ゲルマニウム濃度に対するシリコン結晶の格子歪み率を示す図18を参照して説明する。ここで、格子歪み率とは、Geドーピングの格子定数からSiの格子定数を差し引いた量をSiの格子定数で割り、パーセント(%)表示した量である。図18中、線L1は歪み率がGe濃度に比例するとして計算した場合を示し、線L2は通常のSi-Ge(800℃以上の熱処理温度又は成膜温度で形成された結晶)で得られる歪み率曲線を示す。線L3~6は、本発明に従い、夫々550℃、600℃、650℃、700℃温度で1時間熱処理を行った場合の歪み率曲線を示す。

【0105】図18図示の如く、線L1、L2と比較し、線L3~6では、著しく大きな歪み率を示す。従来のSi-Geでは熱的に平衡な状態になっているため、歪みは緩和され最小値に達する。熱的に平衡な状態ではGe濃度が低い場合、Geの結合する原子は確率的にSiが多く、それ故にSi-Ge結合が高い頻度で形成される。しかしながら、本発明で得られる結合状態はSi-Geに比較してGe-Ge結合が高い頻度で形成される。

【0106】即ち、イオン注入後に実施される熱処理の、限られた温度範囲と時間範囲とで特定される熱履歴条件のみにおいて、シリコン中に含有されるゲルマニウムの安定性を有する非熱平衡状態が存在することとなる。本発明においては、熱処理の温度及び時間をパラメータとして、表面層4aの熱履歴を制御し、表面層4a内に含有されるゲルマニウムの安定な非熱平衡状態を得ている。なお、熱履歴としては、イオン注入直後の熱処理だけでなく、イオン注入後に行われる熱処理の全てを考慮することが重要である。また、熱処理時間が1時間程度或いはそれ未満であれば、熱処理の最高温度は700℃以下であるのが望ましく、更に、熱処理時間が2分以下になれば、熱処理の最高温度はゲルマニウムの濃度に応じて高くすることができる。また、昇温速度は100℃/sec以上、降温速度は50℃/sec以上が望ましい。

22

【0107】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、シリコン表面層を浅く且つ高濃度に活性化した不純物を含有するように形成できると共に、不純物拡散層に結晶歪みを導入してキャリアの移動度を増大させることができる。従って、シリコン表面層と金属電極とのコンタクト抵抗を大幅に低減することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を工程順に示す断面図。

【図2】本発明に係るサンプルと比較例のサンプルとにおけるキャリア濃度の深さ方向の分布を示す図。

【図3】ボロンのみをイオン注入した場合の、キャリア濃度の深さ方向の分布の熱処理温度依存性を示す図。

【図4】ゲルマニウム及びボロンをイオン注入した場合の、キャリア濃度の深さ方向の分布の熱処理温度依存性を示す図。

【図5】FE-TEMによる電子線回析による結晶性の評価の模式図。

【図6】シート抵抗のゲルマニウムイオン注入ドーズ依存性を示す図。

【図7】コンタクト抵抗のゲルマニウム濃度依存性を示す図。

【図8】コンタクト抵抗と格子定数の変化率との関係を示す図。

【図9】本発明に係るサンプルと比較例のサンプルとにおけるキャリア濃度の深さ方向の分布を示す図。

【図10】本発明に係るサンプルと比較例のサンプルとにおけるキャリア濃度と移動度との関係を示す図。

【図11】本発明に係るサンプルと比較例のサンプルとにおけるXPSによる定性分析結果を示す図。

【図12】本発明に係るサンプルと比較例のサンプルとにおけるXPSによるB1s軌道付近の吸収ピークを示す図。

【図13】本発明の別の実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を工程順に示す断面図。

【図14】熱処理時間を30秒とした時の、超低抵抗コンタクトを形成するために必要な、ゲルマニウム濃度と熱処理温度との関係を示す図。

【図15】熱処理時間を60秒とした時の、超低抵抗コンタクトを形成するために必要な、ゲルマニウム濃度と熱処理温度との関係を示す図。

【図16】熱処理時間を120秒とした時の、超低抵抗コンタクトを形成するために必要な、ゲルマニウム濃度と熱処理温度との関係を示す図。

【図17】熱処理時間を1時間とした時の、超低抵抗コンタクトを形成するために必要な、ゲルマニウム濃度と熱処理温度との関係を示す図。

【図18】ゲルマニウム濃度に対するシリコン結晶の格子歪み率を示す図。

23

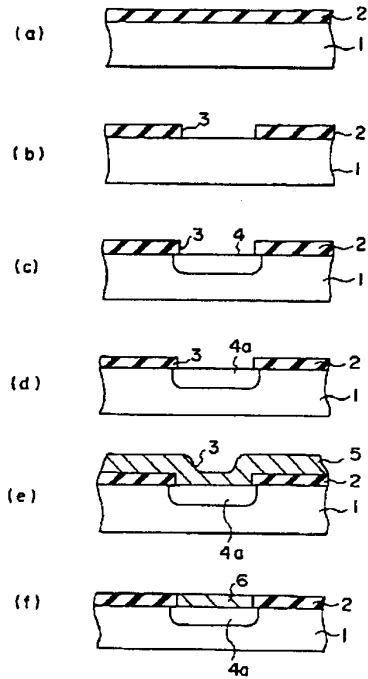
【符号の説明】

1…単結晶シリコン基板、2…二酸化シリコン膜、3…*

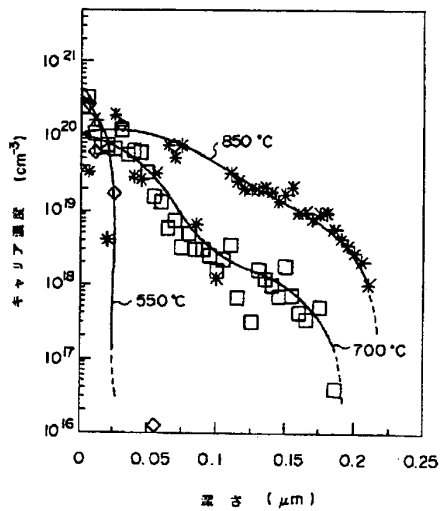
24

*コンタクト孔、4…イオン注入層、4a…不純物拡散層、5…導電層、6…電極。

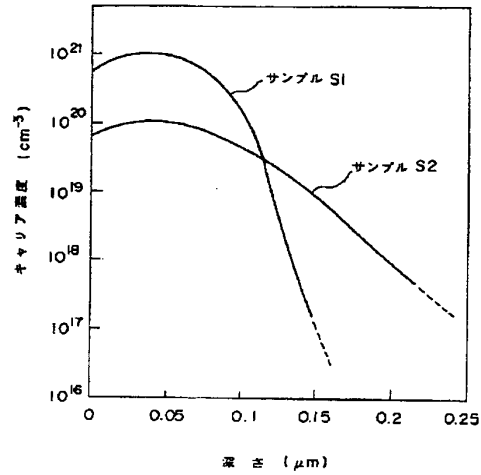
【図1】



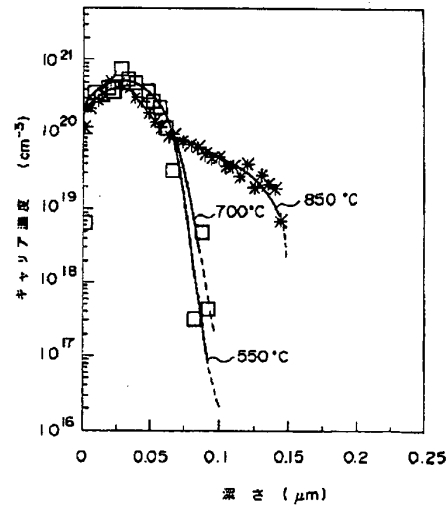
【図3】



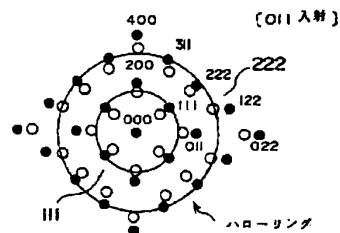
【図2】



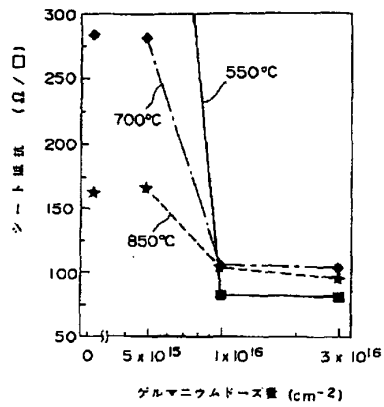
【図4】



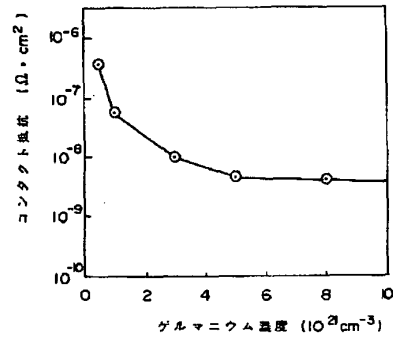
【図5】



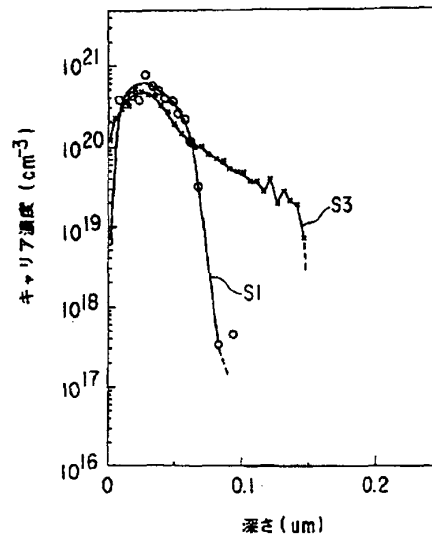
【図6】



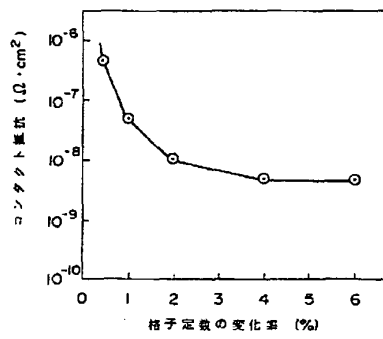
【図7】



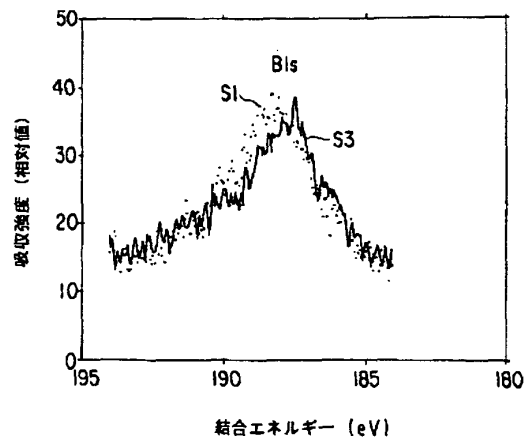
【図9】



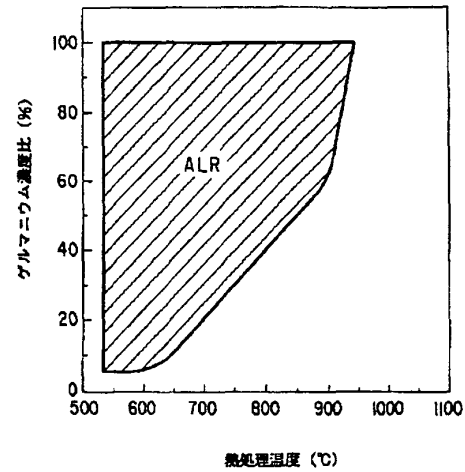
【図8】



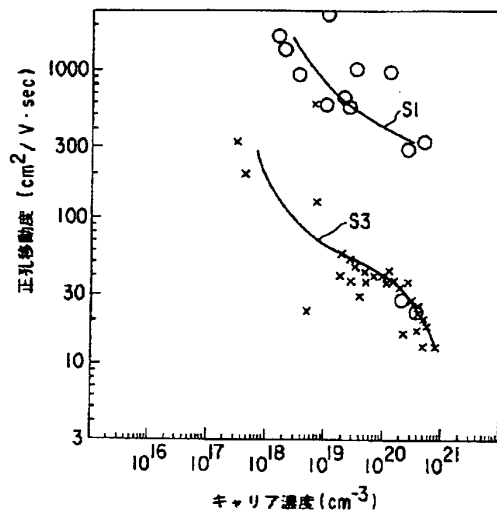
【図12】



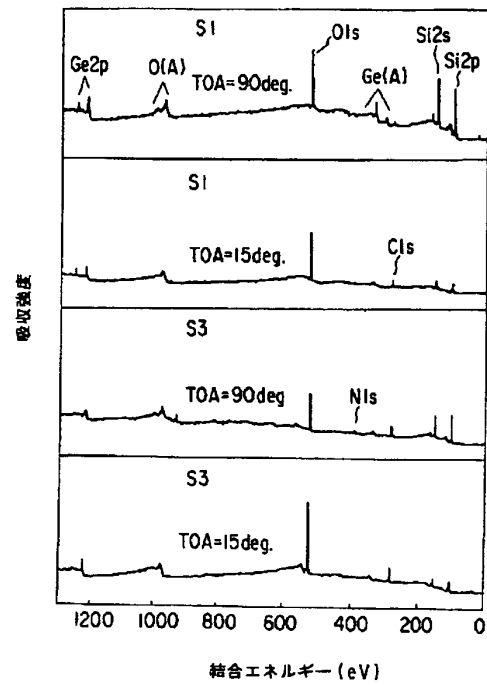
【図14】



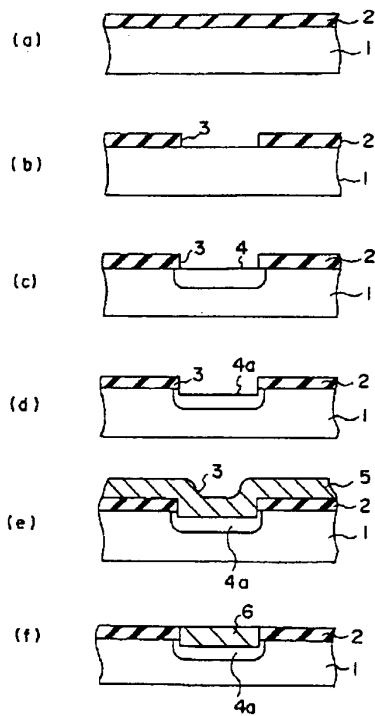
【図10】



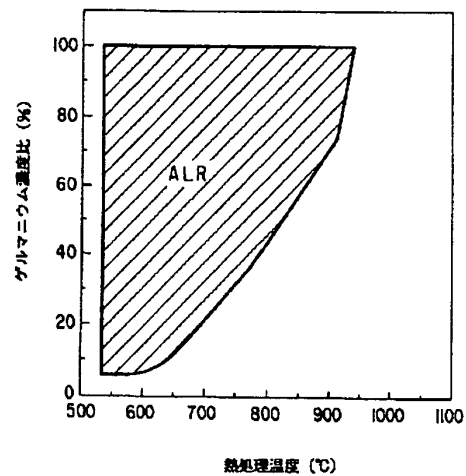
【図11】



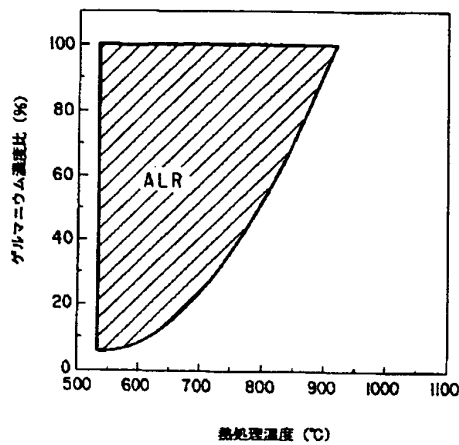
【図13】



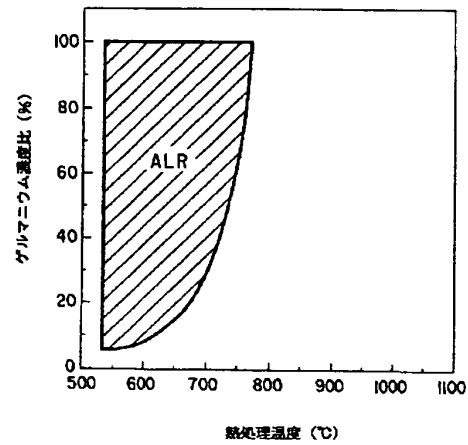
【図15】



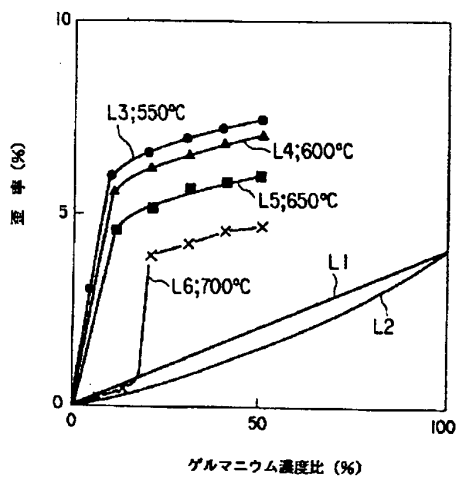
【図16】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(72) 発明者 浅石 忠行
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地
 株式会社東芝多摩川工場内
 (72) 発明者 岩瀬 政雄
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地
 株式会社東芝研究開発センター内

(56) 参考文献 特開 平4-299825 (JP, A)
 特開 平4-225568 (JP, A)
 特開 平4-212461 (JP, A)
 特開 平4-137528 (JP, A)
 特開 平4-96325 (JP, A)
 特開 平4-42575 (JP, A)
 特開 平3-166736 (JP, A)
 特開 平2-211623 (JP, A)
 特開 平2-211622 (JP, A)
 特開 昭57-15420 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. 7, DB名)

H01L 29/872

H01L 21/28

H01L 21/768